

## Primjena metode nanošenja sloj po sloj na tekstil

**Kristina Šimić**, dipl.ing.

Prof.dr.sc. **Sandra Bischof**, dipl.ing.

Prof. emeritus **Ivo Soljačić**, dipl.ing.

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet

Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Zagreb, Hrvatska

e-mail: [sbischof@ttf.hr](mailto:sbischof@ttf.hr)

Prispjelo 20. 7. 2015.

UDK 677.01:677.016.6

Pregled

*U svijetu se u posljednjih 20 godina provode intenzivna istraživanja mogućnosti nanošenja tankih nanosa sloj po sloj na različite podloge, čija svojstva se time bitno mijenjaju. Nanosi su debljine od nekoliko nanometara, a nanose se naizmjeničnim slaganjem različito nabijenih slojeva. Takva obrada se ponavlja više puta te se dobivaju višeslojni nanosi. Ovakvom funkcionalizacijom materijalima se poboljšavaju, odnosno mijenjaju svojstva. Primjena ove tehnike moguća je i na tekstu čime se obrađenom materijalu može povećati hidrofilitnost ili se može postići bolja otpornost na gorenje, bakterije, UV zračenje i drugo. Postojanost navedenih svojstava na pranje je predmet intenzivnog istraživanja. Laboratorijskim obradama dobiveni su dobri rezultati, ali ova obrada još nije uvedena u praksu no očekuje se da će se i to uspjeti u bližoj budućnosti.*

**Ključne riječi:** nanošenje, polielektrolit, sloj po sloj, tekstil

### 1. Uvod

Nanošenje tankih nanosa sloj po sloj (*engl. Layer by layer - LbL*) je jedna od tehnika izrade funkcionalnih materijala. Provodi se naizmjeničnom adsorpcijom suprotno nabijenih čestica iz vodenih otopina na neku površinu. Između dvaju slojeva, tj. dvije adsorpcije suprotno nabijenih sredstava slijedi ispiranje materijala u vodi [1]. Prva provedba ove tehnike se pripisuje R.K. Ileru iz tvrtke DuPont [2], koji ju je proveo pomoću mikro čestica 1966. godine. Metoda je kasnije revitalizirana početkom 1990-ih otkrićem profesora G. Decher [3] na sveučilištu Johannes Gutenberg u Mainzu koji je primjenjuje sa širokim rasponom polielektrolita.

Jednostavan prikaz sloj po sloj nanosa može biti napravljen definiranjem dvaju suprotno nabijenih slojeva pozitivnog i negativnog naboja (+ i -), te definiranjem koraka ispiranja vodom (W). Pojednostavnjeno se može prikazati sloj po sloj film s pet nanosa shematski: W+W-W+W-W+W-W+W-W+W-W, ili kraće + - + - + - + -. Važno je napomenuti kako je sloj po sloj tehnika višeslojnog slaganja, koje se temelji isključivo na elektrostatskom privlačenju. Kao što je demonstrirao profesor N. A. Kotov [4], i druge interakcije, poput hidrofobnih interakcija, uključene su u ovaj proces. Višeslojno slaganje je omogućeno zbog privlačnih sila koje djeluju zajedno, tipično za velike molekulske mase građevnih blokova,

dok elektrostatski otpor pruža samooograničavanje adsorpcije pojedinih slojeva. Ovaj raspon interakcija omogućuje proširenje LbL tehnike na slojeve sa vodikovim vezama, nanočesticama, slično nabijenim polimerima, hidrofobnim otopinama i drugim specifičnim sustavima [5].

LbL metoda ima nekoliko prednosti u odnosu na druge metode nanošenja tankih slojeva, jednostavna je i može biti jeftina jer nisu potrebni posebni i komplicirani uređaji za nanošenje [1]. Veličina i oblik supstrata nisu bitni za ovu metodu tako da se LbL nanos može taložiti ne samo na ravne supstrate već i na druge oblike, kao što su kugle i vlakna. Koriste se različite vrste supstrata. Za supstrat može poslužiti i koloidni sustav [6]. Posto-

ji i širok izbor sredstava koja se mogu nanositi ovom tehnikom uključujući metale, keramiku, nanočestice i biološke molekule.

Još jedna važna kvaliteta LbL metode je visok stupanj kontrole debljine sloja, koji nastaje zbog linearnog rasta slojeva s brojem dvosloja. Činjenica da svaki dvosloj može biti tanak 1 nm, ovoj metodi pruža jednostavnu kontrolu debljine s rezolucijom od 1 nm.

Primjena ove metode može biti raznolika s obzirom na dobivena specifična svojstva materijala, na primjer za biomedicinske aplikacije, različite membrane za biološki aktivne površine, enzimski aktivne filmove, analitičke separatore, senzore i bio-senzore, do zaštite od korozije, proizvodnje bojila itd.

Dodatni poticaj prema novim vrstama primjena dao je razvoj više polielektrolitnih slojeva na koloidnim česticama kao supstratima. Takve polimerne kapsule mogu nastati uzastopnom naizmjeničnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita na površinu neke koloidne čestice koja se kasnije ukloni te nastanu tzv. prazne polielektrolitne kapsule. Jezgra takve kapsule može biti organska ili anorganska veličine od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$ . Sve su češća istraživanja potencijalne primjene na biološkim međupovršinama.

Radi se o površinama koje privlače ili odbijaju proteine, slojevima koji reagiraju na raznolike podražaje, kao i o mikrokapsulama koje se koriste za kontrolirano ispuštanje lijekova [7].

## 2. Sredstva koja se nanose

Upotrijebljeni materijali mogu biti male organske molekule ili anorganski spojevi, makromolekule uključujući biomakromolekule ili čak koloidi (metalni ili oksidni koloidi ili pak koloidi lateksa) [8]. Gotovo sve vrste makromolekula se mogu koristiti, uključujući proteine, DNA, viruse, anorganske molekulske nakupine, nanočestice, nanožice, organska bojila te polisaharide [6].

Ako su sloj po sloj nanosi proizvedeni od suprotno nabijenih polielektro-

lita, znači da se radi o višeslojnom nanosu polielektrolita (engl. polyelectrolyte multilayer, PEM). Metoda nanošenja tankih nanosa sloj po sloj ne radi se samo sa suprotno nabijenim polielektrolitima kako bi se dobili PEM slojevi, već i sa svim vrstama molekula koje imaju više interaktivnih veznih mjesta.

Među tim molekulama su i:

- polimeri koji imaju vodikovu donor i akceptor skupinu,
- stereoregularni polimeri koji imaju suprotne kiralnosti,
- molekule koje imaju interakcije domaćin-gost,
- molekule koje imaju interakcije prijenosa naboja,
- $\pi$ - $\pi$  interakcije između molekula koje imaju aromatski prsten,
- kovalentne interakcije, na primjer polimera sa azidnim skupinama i polimera s alkinima.

Metoda sloj po sloj nanošenja se može primijeniti ne samo na polimere nego i na kombinacije polimera i čestica kao i nanočestice koje su međusobno u interakciji [9].

Na sl.1 prikazane su strukture najčešće korištenih polianiona i polikationa koji se nanose na kationizirani supstrat.

Među mnogim postupcima, LbL nanošenje komplementarnih polimera je nastalo kao osobito svestrana teh-

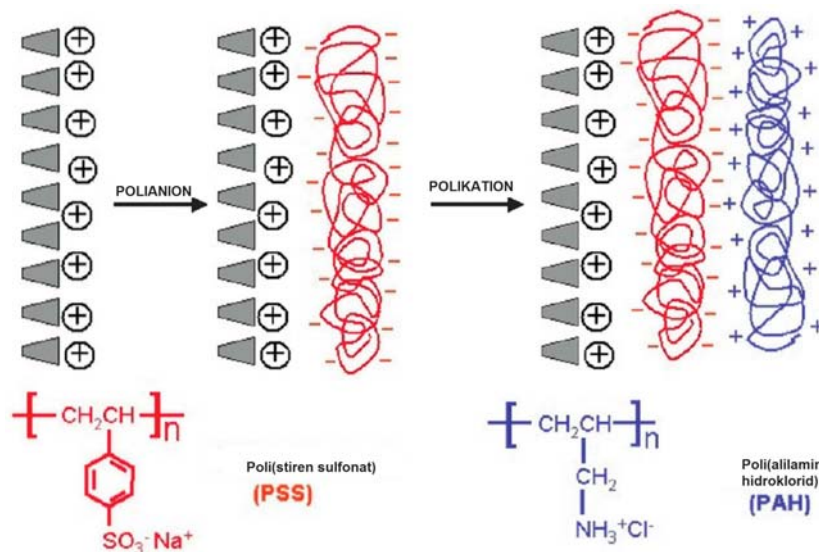
nika za kontroliranje debljine i funkcionalnosti nanosa.

Tipični polianioni koji se upotrebljavaju za nanošenje ovih slojeva su ionizirani oblici od poli(akrilne kiseline) (PAA), poli(stirensulfonske kiseline) (PSS), i poli(vinilsulfonske kiseline) (PVS), a većina polikationa sadrži kvarterne amonijeve skupine ili protonirane amine. Reakcije nakon nanošenja kao što su umrežavanje i redukcija metalnih iona do nanočestica pružaju dodatne načine za modifikaciju svojstava slojeva [6].

### 2.1. Funkcionalne membrane

Na površinu supstrata se mogu nanositi i funkcionalne čestice poput enzima i katalizatora. Posebno je zanimljivo stvaranje funkcionalnih membrana jer one omogućuju relativno veliko površinsko područje, a konvektivni protok brzo donosi reaktante katalitičkim mjestima. Pore veličine mikrona vode do minimalnih difuznih ograničenja i varijacije brzina protoka koji mogu ograničiti vrijeme zadržavanja u membrani kako bi se kontrolirao stupanj reakcije.

Adsorpcija u porama membrana nastaje jednostavno protjecanjem polianiona, polikationa, i otopine za ispiranje kroz membranu. Izbjegavanje agregacije čestica je važno za održavanje visoke katalitičke površine i



Sl.1 Strukture dvaju najzastupljenijih polielektrolita (poli(stiren sulfonat) i poli(alilamin hidroklorid) [10]

jednolikih elektroničkih svojstva nanočestica.

Metode LbL se također mogu koristiti za imobilizaciju enzima u membranama. U nekim slučajevima, elektrostatske interakcije s polielektrolitima pomažu stabilizirati enzime kako bi održali svoju aktivnost [10]. Nanošenje sloj po sloj se koristi u različitim kemijskim i biološkim područjima, uključujući odvajanje materijala, kontrolirano prožimanje i oslobađanje ciljanih materijala, upotrebu reaktora i senzoriciranje. Mekoća i fleksibilnost kao osnovna svojstva slojeva pogodna su za nastajanje sustava koji reagira na podražaj. Laboratorijski se ova metoda uspješno provodi, ali se još ne primjenjuje u praksi [11]. Najnovija istraživanja pokazuju kako se LbL taloženje može uspješno primjenjivati i na unutarnjoj površini šupljeg poli(etersulfonskog) vlakna. Taloženje se odvija uz pomoć štrcaljki, konačni produkt je kompozitna membrana za propusnost vode. Unutrašnja površina šupljih vlakana je prikladnija za nanošenje sloj po sloj od vanjske površine jer takav unutarnji sloj (membrana) je ravnomjerniji i gladi te može izdržati veći radni tlak [12].

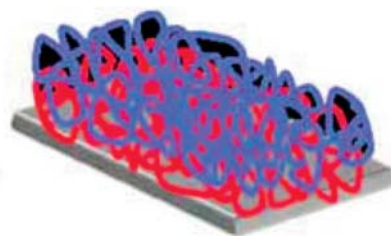
### 3. Postupak taloženja slojeva

Početni sloj adsorbira se na supstrat elektrostatskim ili hidrofobnim interakcijama te stvara površinu s nabojem ili mijenja naboj površine supstrata. Upravo taj naboj omogućava nanošenje sljedećeg sloja. U većini slučajeva debljina polielektrolitskog nanosa linearno se povećava s brojem adsorbiranih slojeva do desetog sloja [13].

Ipak, nekim se polielektrolitskim sustavima debljina nanosa eksponencijalno povećava s brojem slojeva. Eksponencijalni rast se događa kada se jedan polielektrolit raspršuje u cijeli sloj tijekom taloženja. Nakon dodavanja polielektrolita suprotnog naboja, prethodno adsorbiran polielektrolit difundira iz cijelog sloja te



Bez potporne soli



1M koncentracija soli

Sl.2 Shematski crtež polianion/polikation dvosloja pripremljenog (lijevo) bez i (desno) s potpornom soli [10]

se stvara vrlo voluminozna struktura polianion-polikation kompleksa na površini.

Budući da jedan od polielektrolita, obično s niskom gustoćom naboja i velikim bubrenjem u vodi, difundira u cijelom nanosu, debljine svakog adsorbiranog sloja povećavaju se s brojem slojeva.

Uz izabrani polielektrolit za taloženje, neki adsorpcijski parametri, kao što su potporna sol (obično Na-klorid ili Na-sulfat dodan u otopinu), koncentracija polielektrolita i sastav, pH polielektrolitske otopine, vrijeme adsorpcije i temperatura također utječu na količinu polielektrolitskog nanosa u sloj po sloj metodi. Mnoge studije pokazuju dramatičan učinak potporne soli u koncentraciji elektrolita, te na debljinu polielektrolitskog višeslojnog nanosa, sl.2. [10].

Eksponencijalni rast postaje dominantan kad se poveća koncentracija NaCl ili kad se poveća temperatura. Režim linearnog rasta povezan je s egzotermnim kompleksiranjem, dok se eksponencijalni rast odnosi na endotermno kompleksiranje. Neke studije istražuju utjecaj molekulske mase polimera na fizikalna svojstva višeslojnog polielektrolita, bilo za sintetske polielektrolite ili prirodne. Debljina nanosa se povećava kada je molekulska masa tih polielektrolita veća. Međutim, ovaj efekt je bio samo pripisan razlici u rastu početka nanosa, a ne stvarnoj razlici mase nanošenja sloj po sloj. S manjom molekulskom masom sustav poprma eksponencijalni rast, jer manja molekul-

ska masa omogućava lakši prelaz polielektrolita između slojeva stvarajući deblji nanos [14].

#### 3.1. Propusnost slojeva

Proučavanja o prijelazu kroz višeslojni polielektrolit pokazala su široki raspon strukturne varijacije koja je dostupna sa nanosima. Slojevi hitosan hijaluronske kiseline nabubre 400 % u vodi zbog čega su propusni za molekule velike poput mioglobina. Suprotno tome protonirani poli(alilamin) slojevi nabubre <100 %, te mogu spriječiti prijelaz i malih molekula poput glukoze. Općenito, nanosi pripremljeni od polielektrolita visoke gustoće naboja imaju i visoki udio ionskog umrežavanja koji vodi do smanjenja propusnosti malih molekula zajedno s relativno visokom selektivnosti prijelaza između različitih molekula [10].

Slojevi se često opisuju kao rastući, bilo u linearnom ili u režimu supra-linearnog rasta s brojem položenih parova sloja. Režim rasta polielektrolitskih slojeva može se kontrolirati pogonskim parametrima poput temperature i ionske jakosti korištenih otopina. Kontrola nad režimom rasta slojeva u ovisnosti o broju nanosa omogućuje kontroliranje funkcionalnih svojstva: bilo teških i nepropusnih slojeva u slučaju linearnog rasta ili mekih i propusnih slojeva u slučaju supra-linearnog rasta. Takva različita svojstva mogu se dobiti s određenom kombinacijom vrsta interakcija i promjenom pogonskih parametara tijekom nanošenja slojeva [9].



#### 4. Metode nanošenja tankih nanosa sloj po sloj

Najčešće se koriste tri metode nanošenja sloj po sloj, a to su; nanošenje uranjanjem, rotacijsko nanošenje i nanošenje raspršivanjem (tzv. sprej tehnika), sl.3.

Metoda naizmjeničnog uranjanja supstrata, koji treba obraditi, u otopine koje sadrže interaktivne čestice, najviše se koristi za dobivanje nanosa pomoću sloj po sloj tehnike.

Postupak ove metode je jednostavan, uzastopno izlaganje supstrata polikationskim i polianionskim otopinama, postupkom ispiranja između njih kako bi se uklonio neadsorbirani dio nakon svakog nanošenja.

Ovu metodu je lako provesti, a može se i automatizirati na neposredan način.

To je, međutim dugotrajan proces jer svaki korak adsorpcije i ispiranja obično traje više od nekoliko minuta. Kako bi se ubrzao proces nanošenja, razvijene su metode nanošenja raspršivanjem i rotacijsko nanošenje. Ove metode su dobre jer omogućuju nanošenje slojeva u vremenu od nekoliko sekundi. Također, imaju prednost da su samo male količine tekućine potrebne za nanos velikih površina.

Nanos supstance tehnikom raspršivanja odvija se istovremeno iz dviju spremnika koje sadrže molekule koje međusobno reagiraju. Moguće je raditi i tako da se prvo nanosi jedan polielektrolit, zatim se ispiri vodom te onda drugi polielektrolit suprotnog naboja. Na taj način dobiju se nanosi čija se debljina povećava linearno s vremenom nanošenja [9]. Utvrđeno je kako je metoda nanošenja raspršivanjem učinkovita čak i u uvjetima za koje metoda nanošenja uranjanjem nije uspjela proizvesti homogene filmove (primjerice, iznimno kratko vrijeme za kontakt). Osim toga, utvrđeno je da se korak ispiranja može preskočiti, čime je omogućeno dodatno ubrzanje procesa [14].

Metoda rotacijskog nanošenja se zasniva na otopini polimera koja dolazi u dodir s rotirajućim čvrstim supstratom, te u potpunosti prekriva supstrat. Zbog rotacije otapalo isparava i nakon nekog vremena ostatak čvrstog polimernog sloja prekriva supstrat. Ova metoda se često koristi za dobivanje tankih polimernih slojeva homogene debljine [15].

Istraživanja su pokazala da način postupka nanošenja može imati izrazit

utjecaj na svojstva dobivenog nanosa. Slojevi nastali rotacijskim nanošenjem su tanji, transparentniji i veće elastičnosti nego oni dobiveni izmjeničnim uranjanjem. To se može objasniti utjecajem smičnih sila primijenjenih tijekom rotacijskog nanošenja na konformaciju adsorpcijskih polimernih lanaca. Negativna strana rotacijskog nanošenja je da se koristi samo za male površine [9].

#### 5. Primjena na tekstil

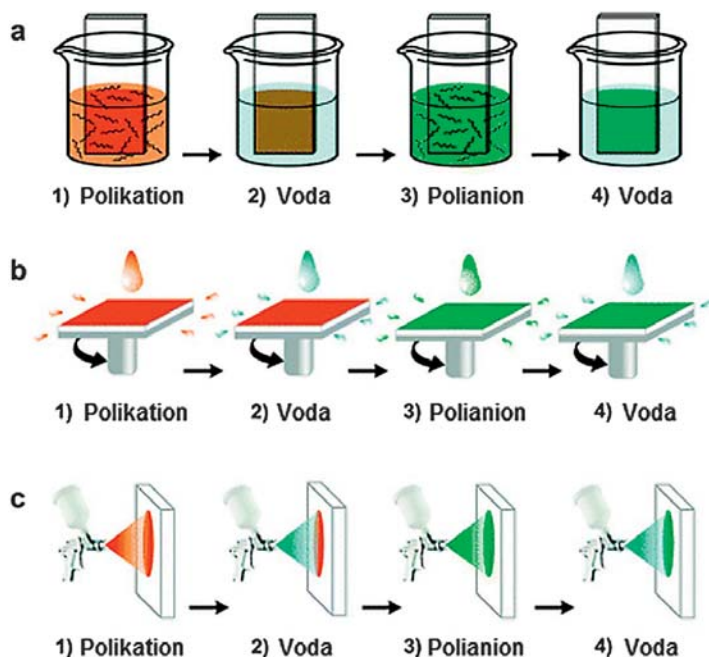
Nanošenje tankih nanosa sloj po sloj nije često korišteno na tekstilnim vlaknima, do 2009. godine, zbog kemijske heterogenosti njihove površine i nepravilnosti oblika. Tekstilna vlakna najčešće su vezana u tekstilne materijale u obliku pređa, pletiva i tkanina te netkanih tekstilija koje imaju 3D strukturu s porama između vlakana.

Površinski dijelovi vlakana imaju najveću mogućnost dodira s materijalom tijekom nanošenja prvog sloja. Pore između vlakana će biti smanjene nakon nanošenja slojeva na površinskim dijelovima. Difuzija materijala u 3D strukturu postaje teža zbog smanjenja mjesta između susjednih vlakana. Mogućnost povećanja sloja u unutrašnjosti tekstilija je smanjena što vodi do nepravilnog taloženja sloja na vlaknastu strukturu.

Optimalni nanos sloj po sloj na tekstilije može se postići podešavanjem uvjeta poput koncentracije polielektrolita, broja slojeva, ionske jakosti i pH [6].

Modifikacija površine tekstilije nanosom sloj po sloj rezultira višekomponentnim materijalom s kompleksnom strukturom i vrlo precizno odabranim svojstvima ovisno o primijenjenom polielektrolitu i uvjetima nanošenja.

Nanošenje sloj po sloj je pokrenulo jednostavnu pripremu nanokompozita koji se koriste u proizvodnji funkcionalnog tekstila za zaštitnu odjeću. Ova tehnika daje mogućnost da se poboljšaju svojstva površine tekstilnih vlakana nanošenjem nanoslojeva od polielektrolita, nabijenih



Sl.3 Metode nanošenja sloj po sloj, a) nanošenje uranjanjem, b) rotacijsko nanošenje, c) nanošenje raspršivanjem [1]

nanočestica i nereaktivnih bojila na kontrolirani način [16].

U nanošenju sloj po sloj na tekstil potrebno je uzeti u obzir specifičnu strukturu tekstilija i druge važne čimbenike kao što su: vrsta vlakana, uviđenost pređe, vrste tkanja, pletiva i netkanog tekstila, zbijenost itd. Zbog toga je proces nanošenja na tekstil složeniji nego na druge materijale, a svako mjerenje svojstava je teže i zahtijeva poseban tretman i pozornost [17].

Različite vrste tekstila mogu služiti kao supstrat u tehnici sloj po sloj, tekstil od prirodnih vlakana; pamuk, svila ili od umjetnih; poliester, poliamid, polipropilen te njihove kombinacije. Ovom tehnikom može se dobiti funkcionalni tekstil, najčešće s obradom protiv gorenja, antimikrobnom obradom, te UV zaštitom, koji se koristi za zaštitnu radnu odjeću [18].

### 5.1. Pamuk

Pomoću sloj po sloj metode nanošenja na pamučnim tkaninama je postignuto nekoliko funkcionalnosti.

Dobiveni su vatrootporni nanosi, nanosi s antimikrobnom ili UV zaštitom. Ugur i suradnici [18] su izvjestili o nanošenju ZnO nanočestica na pamučne tkanine pomoću LbL metode. Pamuk je prvo kationiziran sa 2,3 epoksipropil trimetil amonijkloridom (EP3MAC), zatim je nanoseno 10-16 slojeva ZnO nanočestica na površini. Obradeni materijali nisu pokazali značajan gubitak čvrstoće, ali su pokazali dobra antimikrobna svojstva, kao i učinkovitost zaštite od UV zračenja [18].

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  se također mogu nanositi ovom metodom na kationizirani pamuk.

Pamučne tkanine koje imaju nanose nanočestica  $\text{TiO}_2$  imaju veću zaštitu od UV zračenja. Prvi put se analizirala i postojanost efekta višeslojnih nanosa na pamučnoj tkanini nakon 10 i 20 ciklusa pranja na 40 °C, 30 minuta. Zaštita od UV zračenja na pamuku pokazala je dobru postojanost na navedene cikluse pranja [19].

Na kationizirani pamuk nanoseni su: poli(natrijev 4 stirensulfonat) /  $\text{TiO}_2$

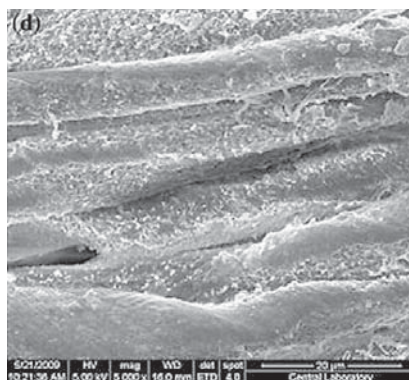
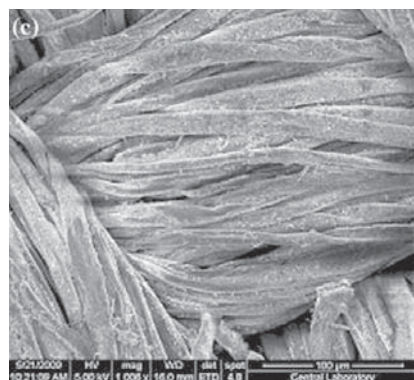
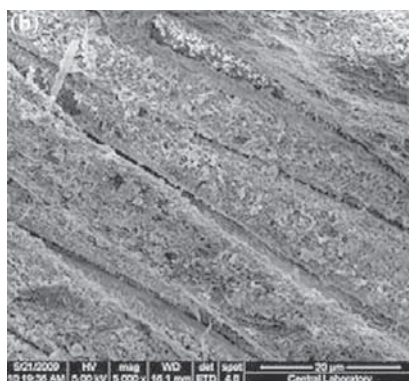
(PSS/  $\text{TiO}_2$ ), nanopoliuretan /  $\text{TiO}_2$  (nano PU /  $\text{TiO}_2$ ), i  $\text{TiO}_2$  / poli(di-alildimetil amonijev klorid) ( $\text{TiO}_2$ /PDDA). Za PSS /  $\text{TiO}_2$  i nano PU /  $\text{TiO}_2$  proces nanošenja je sljedeći; pozitivno nabijeni pamuk je uronjen u sljedeće otopine naizmjenice po 5 minuta:

1. u anionsku PSS ili nano PU otopinu, 2. u deioniziranu vodu, 3. u kationsku  $\text{TiO}_2$  koloidnu otopinu, i 4. u deioniziranu vodu. Za  $\text{TiO}_2$  / PDDA proces nanošenja je sljedeći; pozitivno nabijeni pamuk je uronjen u sljedeće otopine naizmjenice po 5 minuta: 1. u anionsku  $\text{TiO}_2$  koloidnu otopinu, 2. u deioniziranu vodu, 3. u kationsku PDDA otopinu i 4. u deioniziranu vodu. Ovaj ciklus taloženja ponavlja se do 10 – 16 slojeva nanosa na pamučna vlakna.

Uz nano- $\text{TiO}_2$  višeslojne nanose, povećava se zaštita pamučne tkanine protiv UV zračenja.

16-slojni nano PU /  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  / PDDA nanosi na kationiziranim pamučnim tkaninama dobivaju izvrsne vrijednosti UV zaštite. Analiza je pokazala da se s povećanjem broja slojeva mogu se dobiti veće UPF (*engl. Ultraviolet Protection Factor*) vrijednosti. Proces nije utjecao na čvrstoću pamučne tkanine. Testirana je postojanost UV-zaštite od 10 i 20 ciklusa pranja na 40°C tijekom 30 minuta. Nanosi s više slojeva pokazuju bolju postojanost, čak odličnu nakon 10 pranja, što se malo smanjuje nakon 20 pranja [20].

Q. Wang i suradnici [21] nanosili su na pamuk optička bjelila zajedno s poli(di-alildimetil amonijevim kloridom) (PDDA), metodom sloj po sloj. Polielektrolitske nanoslojeve nanosili su direktno na površine kationiziranih pamučnih tkanina, na sobnoj temperaturi. Pamuk su najprije uronili u otopinu koja sadrži 1.0 mg/ml optičkog bjelila na 5 min, nakon čega slijedi ispiranje u deioniziranoj vodi 5 min. Zatim su uzorci prebačeni u 0,01 M otopinu PDDA na 5 min, nakon čega slijedi ponovno ispiranje u deioniziranoj vodi 5 min. Navedeni postupak se ponavljao ciklički dok se nije postigao željeni broj slojeva



Sl.4 SEM slike tkanina kationiziranog pamuka s nanosima:

a) i b) 10 slojeva ZnO/ZnO, c) i d) 16 slojeva ZnO/ZnO; slike a) i c) povećanje 1000x, a slike b) i d) 5000x [18]



(FBA/PDDA) na površini pamučne tkanine.

Ove pamučne tkanine mogu postići izvrsne ocjene UV zaštite, UPF > 40 već nakon nekoliko dvosloja, ovisno o vrsti optičkog bjelila. Povećanjem nanosa, povećava se i UPF. Dobra postojanost na pranje pokazuje stabilnost višeslojnih nanosa na kationiziranom pamuku, što je važno za stvarnu upotrebu tekstila [21].

Pamučna tkanina se može tretirati i sa vatrootpornim nanosima koji se sastoje od razgranatog poli(etilenimina) (BPEI) i natrij montmorilonitne gline (MMT). Tkanina koja služi kao podloga, se naizmjenice uranja u vodene otopine BPEI (pH 7 ili 10) i MMT (0.2 ili 1 %). Ciklus se ponavlja ovisno o željenom broju dvosloja, sl. 5. BPEI sa pH 10 proizvodi najdeblje slojeve, dok je 1 % MMT otopina dala najbolje rezultate. Radili su se nanosi sa 5 i sa 20 dvosloja. Metodom sloj po sloj nanošenja može se relativno lako dobiti pamuk s dobrom obradom protiv gorenja.

Fizikalna svojstva materijala nisu pokazala velike razlike između tretiranih i netretiranih tkanina, što ukazuje da nanos ne narušava željena svojstva samog materijala [22].

Nanočestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su korištene za dobivanje višeslojnih nanokompozit-

nih nanosa na kationiziranim pamučnim tkaninama, tehnikom sloj po sloj, kako bi se poboljšala mehanička svojstva pamučne tkanine, UV-zaštita i zaštita protiv gorenja. Dokazano je kako se zaštita od gorenja, čvrstoća i UV-zaštitna svojstva pamučnih tkanina mogu poboljšati nanočesticama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [23].

Na kationizirani pamuk se mogu taložiti također polielektroliti; poli(natrijev stiren 4 sulfonat) PSS i poli(alilamin hidroklorid) PAH [24]. Proces nanošenja nije značajno pod utjecajem stupnja kationizacije pamuka. Nanošenje daljnjih slojeva polielektrolita je manje osjetljivo na varijacije u kationskom karakteru podloga kada se postigne kritični broj slojeva [25]. Optimalna vrijednost je pH = 4,0 za PSS otopinu kao i za PAH otopinu.

Temperatura od 90 °C omogućava apsorpciju veće količine polielektrolita s većom debljinom. Ionska jakost za PSS je 0,4 M a za PAH je 0.1M, koja pospješuje formiranje gustih nanosa s većom količinom polielektrolita [26].

Nastali slojevi se mogu koristiti kao barijere, s kontroliranim razinama propusnosti za plinove, tekućine, molekule, ione i elektrone [24, 27].

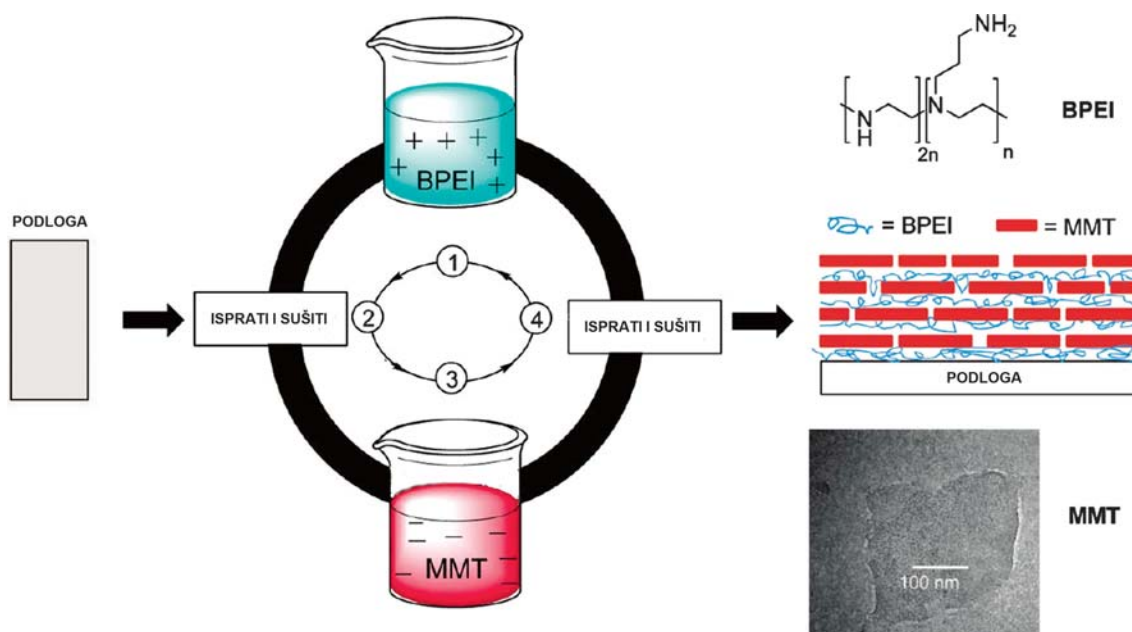
Preliminarni rezultati pokazuju da se debljina i slijed nanoslojeva može kontrolirati kako bi se prilagodila i unaprijedila selektivnost, difuzivnost i propusnost tekstilnih materijala, ali zadržavajući svoju udobnost i fizikalna svojstva [27].

Pomoću navedenih optimalnih uvjeta može se također dobiti antibakterijski višeslojni nanos na pamuku uporabom PSS/hitosan kombinacije nanočestica [26].

Hitosan nanočestice su povezane s natrijevim trifosfatom (TPP) ionskim geliranjem kako bi se poboljšalo antibakterijsko djelovanje hitosana. PSS, poli (natrijev stiren-4-sulfonat), upotrijebljen je kao anionski polielektrolit i hitosan nanočestice su korištene kao kationski agens. Rezultati su pokazali povećanu antibakterijsku aktivnost nanočestica hitosana bez pada čvrstoće pamučne tkanine, čak i nakon 10 dvoslojeva [28].

## 5.2. Poliester

Metode sloj po sloj korištene su i za dobivanje poboljšanih svojstava poliesterskih tkanina. Carosio i suradnici [29] izvijestili su o kombiniranju  $\alpha$ -cirkonij fosfata s kationskim poli(dialildimetil amonijevkloridom) (PDADMAC-om) ili s aluminijem u



Sl.5 Shematski proces LBL metode za vatrootporni nanos [22]

kombinaciji s nanočesticama silicija. Kako bi se metodom sloj po sloj dobile tkanine sa povećanom toplinskom stabilnošću i otpornošću na gorenje, s posebnim naglaskom na smanjenje dima i otrovnih plinova (ugljični monoksid i dr.). Tretiranim tkaninama su se značajno poboljšale toplinske i termooksidacijske stabilnosti, zajedno s povećanjem vremena za zapaljenje (86 %), smanjenjem stope otpuštanja topline (26 %), kao i značajnog smanjenja stope otpuštanja dima (25 %), ali i smanjenja proizvodnje ugljičnog monoksida (35 %) [29].

U drugoj studiji, na poliesterske tkanine se nanose silicijeve nanočestice metodom sloj po sloj. Nanosi se pet dvoslojeva od pozitivno i negativno nabijenih koloida silicija (10 nm prosječne debljine) čime se povećava vrijeme zapaljenja tkanine i smanjuje stopa otpuštanja topline PET materijala za 45 % i 20 %. U vertikalnom testu za gorenje, taj isti nanos dramatično smanjuje vrijeme gorenja (ubrzava gašenje). Ova studija pokazuje sposobnost postizanja vatrootpornog materijala upotrebom ekološki prihvatljivih nanosa na bazi vode [30].

Metoda LbL koristila se i za nanošenje nanoslojeva poli(alilamin hidroklorida) - PAH i poli(akrilne kiseline) - PAA. Nova tehnika "korona električni izboj" može se koristiti za aktiviranje poliesterske tkanine, kao prvi korak prije nanošenja polimernih kompleksa.

Slojevi koji se nanose prekrivaju poliestersku tkaninu i mijenjaju joj svojstva kao što su; povećanje hidrofilnosti, što omogućuje i apsorpiranje više bojala [31].

Polielektroliti poli(4-vinilpiridin) i poli(akrilna kiselina) sa suprotnim nabojima se nanose na poliesterski materijal. Prvi kiseli sloj s karboksilnim skupinama postignut je kalemljenja akrilne kiseline na poliestersku tkaninu. Utvrđeno je da sadržaj metilenskog modrila vezanog na vlaknima kao i zadržavanje vode ovise o karakteru nanosloja. Uvijek je ta vri-

jednost znatno veća kada gornji nanosloj sadrži poli(akrilnu kiselinu). Snimke elektronskog mikroskopa pokazuju da površina vlakana i tkanine postaje glada nakon modifikacije [32].

### 5.3. Poliamid i svila

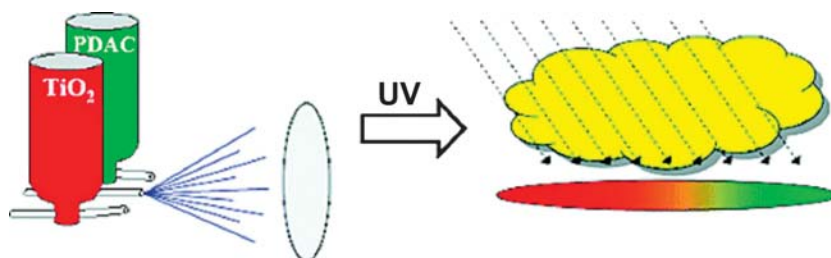
Antimikrobne nanočestice srebra su nanosene na poliamidna i svilena vlakna metodom sloj po sloj. Uza stopnim uranjanjem poliamidnih vlakana ili vlakana svile u razrijeđene otopine poli(dialildimetil amonijevklorid) (PDADMAC) i nanočestice srebra s poli(metakrilnom kiselinom) (PMA) dovodi do formiranja tankog obojenog sloja koji ima antimikrobna svojstva.

Nanošenje 20 slojeva PDADMAC / PMA sa srebrom na vlakna rezultiralo je 80 % smanjenjem bakterija na vlaknima svile i 50 % na poliamidnim vlaknima. Utvrđeno je da je razvoj slojeva više ujednačen na svili u usporedbi s onom na poliamidu, ali su oba vlakna pokazala dobra svojstva protiv *Staphylococcus aureus* bakterije [33].

Kako bi se zaštitilo vojno osoblje od kemijske opasnosti, proizvedeni su visokoreaktivni slojevi od poli(vinilidenklorida). Anionske nanočestice  $\text{TiO}_2$  (5-10 nm veličine) su kombinirane sa sintetičkim polikationima (mogu biti jaki ili slabi polielektroliti). Nastali nanosi su mehanički stabilni i nude selektivnu zaštitu od UV zračenja dok propuštaju vodenu paru. Nanos se može postići i primjenom tehnike raspršivanja, odnosno sprej tehnike razvijene posebno za brza, jednostavna nanošenja preko velikih područja tekstilnih materijala na sobnoj temperaturi, i kod umjerenog pritiska. Pronađeno je da su fo-

tokatalitički  $\text{TiO}_2$  nanosi 99 % učinkoviti protiv atmosfere zasićene sredstvima kemijskog ratovanja kao i toksinima okoliša, sl.6 [34].

Istraživanjem morfologije površine  $\text{TiO}_2$  slojeva utvrđeno je kako hrapavost površine uvelike ovisi o polimernom materijalu koji se koristi kao supstrat u procesu nanošenja, dok je površinska hrapavost neovisna o ionskoj jakosti otopine ili molekulskoj masi polielektrolita [35]. Poli(etilenimin) (PEI) i poli(akrilna kiselina) (PAA) su polielektroliti korišteni za nanošenje. Najprije se poliamidna tkanina uranja u otopinu PEI u kojoj su dodane nanočestice  $\text{TiO}_2$  2 min, potom se ispire u destiliranoj vodi, također 2 min. Nakon toga poliamidna tkanina se uranja u otopinu PAA 2 min, potom se ispire destiliranom vodom, 2 min. Ciklus se ponavlja dok se ne postigne željeni broj slojeva. Rezultati pokazuju da se s povećanjem koncentracije nanočestica u polielektrolitskoj otopini može postići željeni efekt s manjim brojem slojeva, čime se štedi vrijeme i kemikalije.  $\text{TiO}_2$  nanočestice su veoma učinkovite u antimikrobnoj zaštiti. S povećanjem polielektrolitskih slojeva postiže se i povećanje antimikrobne zaštite jer se proporcionalno povećava i koncentracija  $\text{TiO}_2$  na tkanini. Obrada je postojana na pranje, uočavaju se čestice na tkanini i nakon pranja jer su čvrsto vezane za tkaninu [36]. Poliamidna tkanina tretirana je tehnikom sloj po sloj nanošenja kako bi se dobila tkanina koja odbija komarce. Najprije je provedeno iskuhavanje poliamidne tkanine sa neionskim tenzidom 45 min. kako bi se uklonilo ulje i prljavštine sa tkanine. Nakon iskuhavanja tkanina je



Sl.6 Sprej LBL tehnika za nanose sa zaštitom od UV zračenja [34]

isprana u vodi i sušena na zraku. Dvije polielektrolitske otopine su korištene, poli(akrilamid) RF 8220 i RF 8162: kationski polielektrolit 0,1 % RF 8220 sa dodatkom 1M HNO<sub>3</sub> kako bi pH bio 7 i anionski polielektrolit 0,1 % RF 8162 sa 1M HNO<sub>3</sub> kako bi pH bio 5. Najprije se tkanina uranja u kationsku polielektrolitsku otopinu dvije minute pa se ispire destiliranom vodom dvije minute. Potom se tkanina uranja u smjesu anionskog polielektrolita i nanoemulzije ulja limunske trave dvije minute, a zatim slijedi ispiranje u destiliranoj vodi dvije minute. Ciklus se ponavlja dok se ne postigne 10 i 20 polielektrolitskih slojeva. Sušenje tkanine odvija se na zraku, na sobnoj temperaturi. Tretirana tkanina pokazuje 100 % učinak odbijanja komaraca i nakon 25 ciklusa pranja. Ove tkanine štite ljude od uboda komaraca, a time i od bolesti koje oni prenose [37].

#### 5.4. Polipropilen

Polipropilen (PP), odnosno polipropilenska vlakna se često koristi zbog prihvatljivosti nabavne cijene. Površina PP monofilamenata je najčešće veoma glatka, zbog čega se su u mnogim slučajevima površinska svojstva PP modificirana što se može pratiti i kontrolirati promjenom elektrokinetičkih parametara [38]. Zbog gotovo potpune odsutnosti polarnih funkcionalnih skupina, PP je tipičan član skupine polimera s jakim hidrofobnim svojstvima. Za mnoge primjene, poželjno je da površina PP bude hidrofilna. Taloženje polielektrolita na vlakna, tkanine i netkani tekstil omogućilo je na jednostavan način pretvaranje PP u hidrofilni materijal [39].

Primjerice, elektrokinetički potencijal površine PP se smanjio, tj. negativniji je dodatkom lignina [40] ili pomoću cijepjenja sa 2-hidroksietil metakrilatom, [41]. Elektrokinetički potencijal ovisi isključivo o površinskom sloju PP, te je nanosom lignina na površinu povećana hidrofilnost PP vlakna [40]. Dodatno je utvrđeno

brže vrijeme kvašenja i veća moć upijanja vode [41].

Prvi korak modifikacijskog postupka metodom LbL je aktivacija površine, čime se formiraju funkcionalne skupine na vanjskoj površini, kako bi se omogućilo nanošenje prvog sloja. Za aktivaciju se koristi uvođenje poli-(akrilne kiseline), koristeći postupak kalemljenja.

Sljedeći koraci su nanošenje slojeva suprotnih naboja; PAH - poli(alilamin hidroklorid) i PAA - poli(akrilna kiselina) korištenjem LbL tehnike.

Ova tehnika sloj po sloj nanosa značajno mijenja svojstva tekstila; povećava hidrofilnost, a smanjuje statički elektricitet. Kod termogravimetrijske analize uočava se također toplinska otpornost tekstila u prisustvu kisika [39].

Na netkani tekstil od polipropilena pomoću LbL tehnike uspješno se nanose polimeri, anionski poli(akrilna kiselina) i kationski (linearni poli(etilenimin)).

Linearni poli(etilenimin) može se koristiti za modifikaciju površine netkanog polipropilena kao i poli(alilamin hidroklorid) ili poli(dimetil-amino etilmetakrilat).

Modificirani uzorci imaju značajno manji statički naboj i bolju toplinsku stabilnost nego nemodificirani PP [42].

Na netkani PP uspješno se nanose i dobro definirani kombinirani polimeri koji se sastoje od razgranatih homo poli(etilenimina) (hPEI), ili poli(etilenimina) s kalemljenim poli-(2etil-2oksazolin) (PEI-PEtOx), koji imaju različite stupnjeve polimerizacije. Nanošenje ovih elektrolita povećava toplinsku stabilnost materijala [43].

#### 5.5. Pamuk/poliamid

Sloj po sloj metoda se primjenjuje za razvijanje fotokatalitičkog tekstila mješavine pamuk/poliamid (50/50) sa svojstvima dekontaminacije. Dobiven je funkcionalizirani tekstil koji ima tanki sloj mreže gusto isprepletene sa WO<sub>3</sub> modificiranim titanatnim nanocjevčicama. Titanatne nanocjev-

čice (TiNT) su sintetizirane hidrotermalnim postupkom TiO<sub>2</sub> praha u 10M NaOH otopini na 130 °C. Nakon tog postupka dobiveni bijeli prah je ispran sa destiliranom vodom, filtriran pod vakuumom, potom ispran sa 1M HCl. Taj materijal se ispire destiliranom vodom do neutralnog i suši preko noći na 110 °C. Sušeni H-TiNT je impregniran sa otopinom etanol/destilirana voda (25/75, vol. %) i (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> 5H<sub>2</sub>O potom slijedi sušenje 2 sata na 110 °C. Konačna kalcinacija WO<sub>3</sub>-TiNT se postiže na 380 °C za dva sata. Poli(etilenimin) je korišten kao pozitivno nabijeni polielektrolit, a kao suprotni polielektrolit, nanosi se s WO<sub>3</sub>-modificiranim titanatnim nanocjevčicama kao višestruki dvoslojevi vodene suspenzije pri pH 9.

Metoda nanošenja uranjanjem sastoji se od uranjanja tekstila 30 min. uz miješanje u vodenoj otopini etanola (50/50, vol. %) i suspenzije WO<sub>3</sub> – titanatne nanocjevčice 10 g/L, koja je prethodno mehanički miješana tijekom 24 h i ultrazvučno obrađena 20 min.

Tekstil je naknadno pritisnut gumenim valjkom mehanički tjerajući suspenziju za impregnaciju tekstila. Potom je ispran destiliranom vodom za uklanjanje viška nanočestica. Ovo se može ponoviti više puta ako je potrebno dobiti više slojeva. Konačno, tekstil se suši na sobnoj temperaturi 15 sati i potom pri 100 °C, 1 sat.

Metoda raspršivanja se primjenjuje za naizmjenični nanos kationske poli(etilenimin) (PEI +) otopine (8 g/L) ili smjese etanol/voda (50/50, vol. %) te suspenzije WO<sub>3</sub> – titanatne nanocjevčice 1 g/L, pri pH 9. Ova se sekvencija se ponavlja sve dok se ne postigne odgovarajući broj slojeva. Nakon nanosa svakog sloja (PEI + ili WO<sub>3</sub> –titanatne nanocjevčice), substrat se ispere tri puta čistom vodom. Treba napomenuti da nakon nanošenja prvog polielektrolitičkog sloja, slijedi korak kompresije pomoću gumenih valjaka za mehaničko povećavanje dodira s tekstilom. Na kraju se tekstil osuši na 90 °C [44].



## 6. Zaključak

Nanošenje tankih nanosa polikationa i polianiona započelo se u većoj mjeri istraživati prije 20-ak godina, ali praktične primjene nisu još uslijedile i još uvijek je ova tehnika u stanju istraživanja mogućnosti primjene. Ovo posebno vrijedi za tekstilne materijale koji postavljaju posebne zahtjeve i izazove s obzirom na svoju kompleksnu i strukturu.

Prednosti tehnike sloj po sloj su jednostavanost samog postupaka i niska cijena ove obrade, te mogućnost nanošenja raznih sredstava, pa time i dobivanje različitih funkcionalnosti tekstilnih materijala. Primjenom ove metode tekstil zadržava svoja dobra mehanička svojstva bez obzira na vrstu modifikacije, što prvenstveno znači da ne gubi na čvrstoći. Postojanost na pranje, odnosno održavanje predstavlja najveći izazov u razvoju ovako naslojenih proizvoda. Prema dijelu literaturnih navoda neke od obrada su postojane na pranje, što je iznimno važno za praktičnu primjenu. Iz tog razloga se provode intenzivna istraživanja o novim mogućnostima obrade sloj po sloj i sa svrhom dobivanja dodatnih svojstava obrađenog tekstila.

Za sada još nisu uklonjeni nedostaci nanosa koji sadrži mnogo slojeva, čime tehnika postaje dugotrajna i teška, pogotovo s proizvodnog stajališta. Koraci ispiranja proizvode otpad koji se mora tretirati ili reciklirati. S obzirom na nedostatke, ova tehnika se zasad industrijski ne provodi na tekstilu, ali laboratorijski rezultati istraživanja su dobri što izaziva zanimanje za daljnja istraživanja. Predviđanja su da ova metoda u budućnosti ima dobre izgleda za primjenu u proizvodnji visokovrijednih tekstilija, kao i tekstilija posebnih namjena.

## Literatura:

- [1] Li Y. et al.: Layer-by-layer Assembly for Rapid Fabrication of Thick Polymeric Films, *Royal society of chemistry* **41** (2012) 5998-6009
- [2] Iler R. K.: Multilayers of Colloidal Particles, *Journal of Colloid and Interface Science* **21** (1966) 6, 569-594
- [3] Decher G., J-D. Hong: Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-assembly Process, Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces, *Macromolecular Symposia* **46** (1991) 1, 321-327
- [4] Kotov N. A.: Layer-by-layer self-assembly: The Contribution of Hydrophobic Interactions, *Nanostructured Materials* **12** (1999) 5-8, 789-796
- [5] Laschewsky A. et al.: Molecular Recognition by Hydrogen Bonding in Polyelectrolyte Multilayers, *Chemistry A European Journal* **3** (1997) 1, 34-38
- [6] Wei Q.: Nano-modification of Textile Surfaces Using Layer-by-layer Deposition Method, *Surface Modification of Textiles*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge 2009., 214-233
- [7] Kovačević D. i sur.: Nastajanje, svojstva i primjena polielektrolitnih višeslojeva, XII. Ružičkine dani, Znanost i nove tehnologije u razvoju gospodarstva, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Osijek 2008., 61-64
- [8] [www.wiley-vch.de/books/sample/3527316485\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527316485_c01.pdf)
- [9] Michel M. et al.: Deposition Mechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step Deposition Methods: From Elastic and Impermeable Films to Soft Membranes with Ion Exchange Properties, *ISRN Materials Science* **2012** (2012) 1-13
- [10] Bruening M L., M. Adusumilli.: Polyelectrolyte Multilayer Films and Membrane Functionalization, *Material Matters* **6** (2014), 3, 76-81
- [11] Ariga K. et al.: Layer-by-layer Assembly as a Versatile Bottom-up Nanofabrication Technique for Exploratory Research and Realistic Application, *Royal society of chemistry* **9** (2007) 19, 2319-2340
- [12] Liu C. et al.: Enhanced Hollow Fiber Membrane Performance via Semi-dynamic Layer-by-layer Polyelectrolyte Inner Surface Deposition for Nanofiltration and Forward Osmosis Applications, *Reactive and Functional Polymers* **86** (2015), 154-160
- [13] Shimazaki Y. et al.: Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction, *Langmuir* **13** (1997) 6, 1385-1387
- [14] Boudou T. et al.: Multiple Functionalities of Polyelectrolyte Multilayer Films: New Biomedical Applications, *Advanced materials* **22** (2010.) 4, 441-467
- [15] Schubert D. W., T. Dunkel: Spin Coating from a Molecular point of view: its Concentration Regimes, Influence of Molar Mass and Distribution, *Materials Research Innovations* **7** (2003) 5, 314-321
- [16] Gulrajani M. L., D. Gupta: Emerging Techniques for Functional Finishing of Textiles, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **36** (2011) 4, 388-397
- [17] Stawski D.: Application of the Layer-by-layer Method for Textiles, *Uses and Production Methods*, Ed. Ahmed El Nemr Nova, New York 2012., 507-518
- [18] Uğur S. S. et al.: Modifying of Cotton Fabric Surface with Nano-ZnO Multilayer Films by Layer-by-Layer Deposition Method, *Nanoscale Research Letters*, **5** (2010) 7, 1204-1210
- [19] Uğur S. S. et al.: The Fabrication of Nanocomposite Thin Films with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by the Layer-by-layer Deposition Method for Multifunctional Cotton Fabrics, *Nanotechnology* **21** (2010) 32, 1-8
- [20] Uğur S. S. et al.: Nano-TiO<sub>2</sub> Based Multilayer Film Deposition on Cotton Fabrics for UV-Protection, *Fibers and Polymers* **12** (2011.) 2, 190-196
- [21] Wang Q., P.J. Hauser: Developing a novel UV Protection Process for Cotton Based on Layer-by-layer Self-assembly, *Carbohydrate Polymers* **81** (2010.) 2, 491-496
- [22] Li Y-C. et al.: Flame Retardant Behavior of Polyelectrolyte-Clay Thin Film Assemblies on Cotton Fabric, *Acs Nano* **4** (2010) 6, 3325-3337
- [23] Uğur S. S. et al.: Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Film Deposition on Cotton Fabrics by Layer-by-layer Deposition Method, *Materials Research Bulletin* **46** (2011) 8, 1202-1206
- [24] Hyde G. K. et al.: Layer-by-layer Deposition of Polyelectrolyte Nanolayers on Natural Fibres: Cotton, *Nanotechnology* **16** (2005) 7, 422-429
- [25] Hyde G. K. et al.: Effect of Surface Cationization on the Confor-

- mal Deposition of Polyelectrolytes over Cotton Fibers, Cellulose **14** (2007) 6, 615-623
- [26] Ali S. W. et al.: Effect of Process Parameters on Layer-by-layer Self-assembly of Polyelectrolytes on Cotton Substrate, *Polymers & Polymer Composites* **18** (2010) 5, 175-187
- [27] Hyde G. K., J.P. Hineostroza: Electrostatic Self-assembled Nanolayer Films for Cotton Fibers, Nanofibers and Nanotechnology in Textiles, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, England 2007, 428-440
- [28] Ali S. W. et al.: Novel, Self-assembled Antimicrobial Textile Coating Containing Chitosan Nanoparticles, *AATCC Review* **11** (2011) 5, 49-55
- [29] Carosio F., J. Alongi:  $\alpha$ -Zirconium Phosphate-based Nano-architectures on Polyester Fabrics Through Layer-by-layer Assembly, *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) 28, 10370-10376
- [30] Carosio F. et al.: Layer-by-layer Assembly of Silica-based Flame Retardant Thin Film on PET Fabric, *Polymer Degradation and Stability* **96** (2011) 5, 745-750
- [31] Brzezinski S. et al.: Deposition of Polymer Complex Nano-Layers onto Polyester Fabrics Activated with Corona Discharges, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **17** (2009) 1, 87-90
- [32] Jantas R., S. Polowinski: Modifying of Polyester Fabric Surface with Polyelectrolyte Nanolayers Using the Layer-by-layer Deposition Technique, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **15** (2007) 2, 97-99
- [33] Dubas S. T. et al.: Layer-by-layer Deposition of Antimicrobial Silver Nanoparticles on Textile Fibers, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **289** (2006) 1-3, 105-109
- [34] Krogman K. C. et al.: Photocatalytic Layer-by-Layer Coatings for Degradation of Acutely Toxic Agents, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 5, 1924-1930
- [35] Kniprath R. et al.: Internal Structure of Nanoporous  $\text{TiO}_2$ /polyion thin Films Prepared by Layer-by-layer Deposition, *Langmuir* **23** (2007) 19, 9860-9865
- [36] Kale R.D., C. R. Meena: Synthesis of Titanium dioxide Nanoparticles and Application on Nylon fabric using Layer by Layer technique for Antimicrobial Property, *Advances in Applied Science Research* **3** (2012) 5, 3073-3080
- [37] Bhatt L., R.D. Kale: Development of Mosquito Repellent Textiles Using Chrysanthemum Oil Nano-emulsion, *International Journal of Textile and Fashion Technology* **5** (2015) 3, 15-22
- [38] Stawski D., C. Bellmann: Electrokinetic Properties of Polypropylene Textile Fabrics Containing Deposited Layers of Polyelectrolytes, *Colloids and Surfaces* **345** (2009) 1-3, 191-194
- [39] Stawski D. et al.: Application of the Layer-by-layer Technique for Knitted Fabrics, *Industria Textila* **65** (2014) 4, 190-199
- [40] Košíkova B. et al.: The Effect of Adding Lignin on Modification of Surface Properties of Polypropylene, *European Polymer Journal*, **31** (1995) 10, 953-956.
- [41] Jang J., W-S. Go: Continuous Photografting of HEMA onto Polypropylene Fabrics with Benzophenone Photoinitiator, *Fibres and Polymers* **9** (2008) 4, 375-379
- [42] Stawski D. et al.: Layer-by-Layer Deposition of Poly (Ethylene Imine) Nanolayers on Polypropylene Nonwoven Fabric, Electrostatic and Thermal Properties, Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering **8** (2014.) 6, 465-468
- [43] Stawski D. et al.: Deposition of Poly (ethyleneimine)/Poly(2-ethyl-2-oxazoline) Based Comb-Branched Polymers onto Polypropylene Nonwoven Fabric Using the Layer-by-Layer Technique, Selected Properties of the Modified Materials, *Adhesion Science and Technology* **25** (2011) 13, 1481-1495
- [44] Grandcolas M.: Self-decontaminating Layer-by-layer Functionalized Textiles Based on  $\text{WO}_3$ -modified Titanate Nanotubes. Application to the Solar Photocatalytic Removal of Chemical Warfare Agents, *Applied Catalysis A: General* **391** (2011) 1-2, 455-467

**SUMMARY****The application of layer-by-layer deposition on textiles***K. Šimić, S. Bischoff, I. Soljačić*

Intensive research of layer-by-layer deposition on various substrates, whose properties are thereby substantially changed, has been carried out over the past 20 years. Deposits of only several nanometers in thickness are deposited by alternate applying of differently charged layers. This process is repeated several times resulting in multi-layered films. This kind of functionalism enhances initial properties of materials. The application of this technique is also possible on textiles, which improves the hydrophilicity of the treated material or better fire retardancy, bacterial resistance, UV resistance etc. Wash fastness of the mentioned properties is the subject of intensive research. Laboratory treatments yielded good results, but this kind of treatment has not yet been introduced into practice, but it is expected in near future.

**Key words:** deposition, polyelectrolyte, layer-by-layer, textiles

*University of Zagreb, Faculty of Textile Technology*

*Zagreb, Croatia*

*e-mail: sandra.bischof@ttf.hr*

*Received July 20, 2015*

**Anwendung des Layer-by-Layer-Verfahrens für Textilien**

Intensive Forschung des Layer-by-Layer Verfahrens, bzw. der Substratschichtung, wodurch die Substrateigenschaften im Wesentlichen geändert werden, ist in den letzten 20 Jahren durchgeführt worden. Ablagerungen von nur wenigen Nanometern in Dicke werden durch abwechselndes Aufbringen von verschiedentlich aufgeladenen Schichten abgelagert. Dieser Prozess wird mehrere Male wiederholt, wodurch mehrschichtige Filme entstehen. Diese Funktionalisierung verbessert Anfangseigenschaften von Materialien. Die Anwendung dieser Technik ist auch auf Textilwaren möglich, wodurch die Hydrophilie der behandelten Materialien oder bessere Feuerfestigkeit, bakterielle Resistenz, UV Beständigkeit usw. verbessert werden. Waschechtheit der erwähnten Eigenschaften ist das Thema intensiver Forschung. Laborbehandlungen haben gute Ergebnisse erbracht, aber diese Art der Behandlung ist nicht in Praxis eingeführt worden, sie wird jedoch in naher Zukunft erwartet.